

DERVENT-ACC- 1980-00301C

NO:

DERWENT-WEEK: 198001

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalytic hydration of organic nitrile to amide - using a hydrated metal complex catalyst which is recoverable

PATENT-ASSIGNEE: ANVAR AGENCE NAT VALORISATION[ANVR]**PRIORITY-DATA:** 1978FR-0008077 (March 14, 1978)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
FR 2419929 A	November 16, 1979	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B01J031/26, C07C102/08, C07C103/00**ABSTRACTED-PUB-NO:** FR 2419929A**BASIC-ABSTRACT:**

Amides are prep'd by hydration of an organic nitrile (I) in a process in which the nitrile (I) and water are contacted with a complex catalyst contg the moiety where M = transition metal or metal of group IB; X = monovalent anion; L & L1 = Lewis bases. The catalyst (II) is also specifically claimed.

The products are useful as intermediates for insecticides, pesticides, corrosion inhibitors, flocculating agent for water treatment, petrol recovery agents etc. They are also useful as solvents. The process gives a good yield within a reasonable time, and the catalyst (II) is recoverable and so may be used repeatedly.

TITLE-TERMS: CATALYST HYDRATED ORGANIC NITRILE AMIDE HYDRATED METAL COMPLEX
CATALYST RECOVER

ADDL-INDEXING-TERMS: INSECT PEST CORROSION INHIBIT FLOCCULATE INTERMEDIATE

DERWENT-CLASS: C03 E19**CPI-CODES:** C10-D03; C11-C01; E05-G02; E05-H; E05-L; E05-M; E05-N; E10-D03; N05-B; N05-C;**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M2 *01* Fragmentation Code J6 M210 M211 M212 M213 M214 M231 M260

M281 M311 M312 M313 M314 M332 M321 M320 M280 M342 M380 M391 J371 J372 J373 M620
 H721 N010 M510 M520 M530 M540 M720 M416 M902

Chemical Indexing M2 *02* Fragmentation Code J6 M320 M280 G100 M531 J331 N010 M510 M520
 M540 M720 M414 M902

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code J6 M210 M211 M212 M213 M214 M231 M260
 M281 M311 M312 M313 M314 M332 M321 M320 M280 M342 M380 M391 J371 J372 J373 M620
 H721 N010 N340 M510 J0 M520 J012 M530 M540 M720 M416 M902

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation Code J6 M320 M280 G100 M531 J331 N010 N340 M510
 J0 M520 M540 M720 M414 M902

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 419 929

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑯

N° 78 08077

⑯ Procédé de préparation catalytique d'amide et de synthèse d'un nouveau complexe catalytique approprié.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.): C 07 C 102/00; B 01 J 31/26; C 07 C 102/08.

⑯ Date de dépôt 14 mars 1978, à 10 h 30 mn.

⑯ ⑯ ⑯ Priorité revendiquée :

⑯ Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 12-10-1979.

⑯ Déposant : AGENCIE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (A.N.V.A.R.) Etablissement public de droit français, résidant en France.

⑯ Invention de : Antoine Gaset, Georges Constant, Philippe Kalck et Gérard Villain.

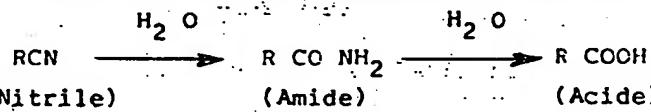
⑯ Titulaire : *Idem* ⑯

⑯ Mandataire : Cabinet Barre-Gatti-Laforgue, 77, allée de Brienne, 31069 Toulouse Cédex.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

L'invention concerne un procédé de préparation d'amide par hydratation catalytique d'un nitrile organique ; elle s'étend à un procédé de synthèse d'un complexe catalyseur d'hydratation, ainsi qu'à un nouveau complexe catalyseur.

On sait que l'hydratation d'un nitrile organique donne dans un premier stade l'amide correspondant, mais se poursuit la plupart du temps pour fournir l'acide correspondant selon la réaction :



La vitesse d'hydratation de l'amide étant plus élevée que celle du nitrile, il est très difficile d'arrêter la réaction au stade amide. Des catalyseurs à base de cuivre (alliage aluminium-cuivre, alliage cuivre-fer, sel de cuivre fixé sur résine vinylpyridine-divinylbenzène, ...) ont été proposés pour améliorer le rendement en amide, mais les procédés utilisant ce type de catalyseurs sont très longs à mettre en oeuvre (de l'ordre de 200 heures par exemple avec un rendement de 34 % pour un catalyseur à base de cuivre et de résine vinylpyridine - divinylbenzène ; cf : brevet Japonais n° 76.81798).

Pour pallier ce défaut, on a proposé (brevet US n° 3.670.021) un procédé d'hydratation catalytique de nitrile, consistant à dissoudre un complexe métallique du groupe VIII ou IIB (exemple : chloropalladate de sodium) dans une solution de nitrile et d'eau, à ajouter un ligand (exemple : 2,2'-bipyridine) pour former un précipité, à ajouter une base (exemple : Na OH) pour éléver le pH (exemple : à une valeur de 10,4) et à chauffer la solution à reflux. Dans ces conditions on obtient à la fois des rendements satisfaisants en amide et des temps de mise en oeuvre très écourtés par rapport aux autres procédés catalytiques (exemple : 23 % d'amide au bout de 5 heures, 44 % au bout de 24 heures, et 56 % au bout de 48 heures).

Toutefois un tel procédé présente un défaut majeur, à savoir celui de conduire à une importante dégradation du catalyseur utilisé : le catalyseur en solution s'épuise peu à peu et il apparaît un dépôt (noirâtre en l'exemple) sur les parois du réacteur, cependant que le milieu réactionnel devient trouble. Le catalyseur est très difficilement récupérable et la mise en oeuvre industrielle d'un tel procédé conduirait donc à une consommation importante d'un complexe métallique de haut prix

de revient.

En outre, au bout d'un certain temps de réaction, on constate que le turnover de la transformation de nitrile décroît rapidement, notamment en raison du manque de catalyseur qui s'est dégradé. (On sait que le turnover d'une réaction catalytique se définit comme le nombre de molécules transformées par unité de temps et par molécules de catalyseur introduites initialement).

Par voie de conséquence, il n'est pas question dans ce type de procédé de fonctionner en semi-continu, en ajoutant périodiquement du nitrile : en effet, le manque de catalyseur conduirait à une réduction trop importante du rendement de la nouvelle transformation.

Par ailleurs, on constate dans ce type de procédé que la sélectivité du catalyseur, c'est-à-dire son aptitude à arrêter la transformation du nitrile au stade amide, décroît notablement en fonction du temps. Dans l'exemple sus-évoqué qui donne les meilleurs résultats (chloropalladate de sodium), on obtient au bout de 48 heures 0,7 % d'acide, ce qui astreint à de difficiles opérations de séparation.

La présente invention se propose de remédier aux inconvénients ci-dessus évoqués et d'indiquer un procédé d'hydratation catalytique qui n'entraîne que des pertes négligeables du catalyseur et permette une récupération de celui-ci en fin d'opération.

Un autre objectif de l'invention est de permettre d'effectuer une transformation du nitrile en amide en bénéficiant d'un turnover très accru par rapport au procédé connu sus-évoqué, aussi bien au début de la réaction qu'en fin de réaction.

Un autre objectif de l'invention est de permettre de préparer en continu ou en semi-continu un amide par hydratation de nitrile correspondant.

Un autre objectif est d'obtenir une sélectivité constamment égale à 100 % à l'égard de la transformation en amide.

A cet effet le procédé conforme à l'invention consiste à synthétiser préalablement un complexe comprenant le motif $[MX(OH)LL']$ où M est un métal de transition ou un métal du groupe IB, où L et L' sont des bases de Lewis et où X est un

anion monovalent, à isoler ce complexe et, dans une opération ultérieure séparée, à mettre ce complexe isolé en présence du nitrile organique et de l'eau nécessaire à l'hydratation, le complexe isolé jouant le rôle de catalyseur non dégradable de ladite hydratation.

Les opérations préalables de synthèse et d'isolement du complexe sus-évoqué permettent d'éliminer tous les corps accessoires qui ont pu servir à la synthèse ou qui ont résulté de celle-ci, de sorte que l'opération d'hydratation qui 10 s'effectue de façon séparée n'est pas perturbée par des corps accessoires comme c'est le cas dans le procédé connu sus-évoqué ; en particulier les études et expérimentations des inventeurs ont démontré que, dans ce procédé connu, la présence d'une base comme la soude dans le milieu réactionnel est un facteur important 15 de dégradation du complexe métallique utilisé et détermine une réduction notable de la sélectivité.

Au contraire, les inventeurs ont constaté que le procédé de l'invention s'accompagnait des résultats et avantages suivants :

20 En premier lieu, lors de l'opération d'hydratation le milieu réactionnel comprenant l'eau, le nitrile, le complexe catalyseur et l'amide reste constamment limpide sans aucun dépôt, et ce quel que soit le temps de réaction ; le catalyseur peut être entièrement récupéré en fin de réaction par un processus 25 qui sera décrit plus loin. Il est ainsi possible sur le plan industriel de mettre en oeuvre une telle transformation catalytique à moindre coût.

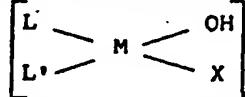
En outre, ces essais ont également démontré, d'une part, que le turnover de la transformation en amide présentait une valeur élevée au début de la réaction, d'autre part, que sa décroissance au cours du temps était limitée. Le procédé conforme à l'invention permet donc d'accroître considérablement les quantités d'amide fabriquées, tout en réduisant les temps de mise en oeuvre. Selon un mode de réalisation préféré on peut utiliser 35 cette propriété en ajoutant périodiquement du nitrile au fur et à mesure de sa transformation de façon à fonctionner en continu ou semi-continu, tout en conservant un rendement de transformation satisfaisant pour ces nouvelles quantités ajoutées.

De plus, il n'apparaît jamais d'acide dans le 40 milieu réactionnel et la sélectivité du procédé demeure donc cons-

tamment égale à 100 %, même après de très longues périodes de mises en oeuvre.

Le métal M du complexe catalyseur peut en particulier être un métal de transition du groupe VIII, de préférence 5 ce palladium ou platine, ou encore fer, cobalt, nickel ; ce métal peut également être un métal de transition du groupe VII notamment le manganèse, un métal de transition du groupe VI notamment le chrome ou un métal du groupe IB notamment le cuivre.

Les bases de Lewis L et L' du complexe catalyseur sont de préférence choisies de sorte que les groupements X et CH soient en position cis pour donner le motif



L'activité catalytique d'un tel complexe cis est beaucoup plus importante que celle d'un complexe trans ou d'un mélange. Ces 15 bases de Lewis peuvent notamment être choisies dans le groupe des ligands bidentates suivants : 2,2'-bipyridine, ortho-phénanthrone, tétraméthyléthylénediamine, 1,2 bisdiphénylphosphinoéthane, diméthylthio 1,2 éthane, ou dans le groupe des ligands monodentates suivants : pyridine, ortho-toluidine, triethylamine, N,N diméthylecyclohexylamine, triphenylphosphine, tricyclohexylphosphine ou triphénylarsine.

En outre, X est avantageusement un anion halogénure, notamment chlore, brome ou iodé. Ce type d'anions présente deux avantages : d'une part, en raison de sa faible dimension, 25 le site catalytique du complexe est plus accessible aux réactifs (nitrile et eau) ce qui accroît l'activité de celui-ci, d'autre part, la technique d'obtention du composé à partir duquel est préférentiellement synthétisé le complexe catalyseur (selon le processus décrit plus loin), est d'une grande facilité de mise en 30 oeuvre dans le cas de ces anions halogénures.

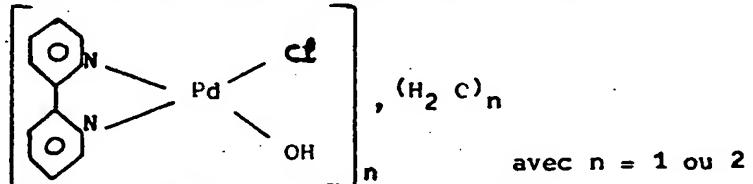
Le complexe catalyseur peut se présenter sous forme non hydratée ou sous forme hydratée avec au moins une molécule d'eau par motif $[MX(OH)LL']$; cette molécule d'eau peut être coordonnée au métal M ou être une molécule d'eau de cristallisation liée à l'ensemble du motif.

Le nombre de motifs que comporte la structure du complexe catalyseur dépend du métal et des bases de Lewis utilisées ; dans la pratique et en particulier dans le cas des métaux et des bases de Lewis cités précédemment, ce nombre est compris 40 entre 1 et 5.

Le procédé conforme à l'invention est d'utilisation très large et permet de préparer dans la pratique n'importe quel amide ; dans le cas où le nitrile correspondant à l'amide à préparer est un nitrile non soluble dans l'eau, on dispose lors de l'hydratation les produits dans un solvant, miscible à l'eau et dans lequel le nitrile concerné est soluble ; par exemple pour les nitriles suivants (non totalement solubles dans l'eau) : acrylonitrile, adiponitrile, myristonitrile, lauronitrile, heptadécanenitrile, nonadécane nitrile, les solvants suivants peuvent être utilisés : diméthyléther, N,N diméthylformamide, N,N dimethylacétamide, N,N,N',N' tétraméthylurée, N méthylpyrrolidone, dioxane, etc...

Le procédé conforme à l'invention permet en particulier de fabriquer les amides les plus couramment utilisés dans l'industrie (en tant que solvants, intermédiaires de synthèse notamment dans la fabrication d'insecticides, de pesticides, d'inhibiteurs de corrosion, flocculants pour le traitement des eaux résiduaires, facteurs de récupération du pétrole, etc...), à savoir : acétamide, benzamide, adipamide et amide éthylénique (conjugué ou non) ; les nitriles organiques correspondants qui sont hydratés sont les suivants : acétonitrile, benzonitrile, adiponitrile ou nitrile éthylénique.

Pour ces amides, les expérimentations montrent que les motifs les plus actifs sont ceux qui comportent le palladium comme métal et un ligand bidentate tel que la 2,2'-bipyridine. En particulier le complexe catalyseur suivant donne d'excellents résultats :



Les conditions optimales de mise en oeuvre du procédé sont les suivantes pour l'opération d'hydratation :

- température comprise entre 30°C et 90°C
- pH compris entre 4,5 et 6 (il est à noter que ce pH est celui de l'eau distillée ou perméée servant à l'hydratation et qu'il ne varie pas en cours de réaction),
- rapport molaire complexe catalyseur sensiblement com-nitrile pris entre $\frac{1}{350n}$ et $\frac{1}{700n}$ où n est le nombre de motifs d'une molécule de complexe catalyseur.

• rapport molaire eau d'hydratation sensiblement compris
entre 5 et 8.

Lors de l'opération d'hydratation, il est possible d'ajouter périodiquement du nitrile au fur et à mesure de sa transformation en vue de maintenir le rapport molaire entre nitrile qui se transforme, et complexe catalyseur non dégradé, dans la plage sus-évoquée ; on fonctionne ainsi en semi-continu constamment dans des conditions optimales.

Le complexe catalyseur peut être mis en présence du nitrile sous forme libre ; dans ce cas, le procédé comprend une opération finale de séparation du complexe catalyseur, qui consiste à engendrer la précipitation de ce complexe par addition d'un acide HCl, HBr ou HI et à séparer le précipité par filtration. Le précipité est récupéré sous forme de composé à motifs $\left[MX \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Br \\ ou I \end{array} \right\} LL' \right]$ ou $\left[M \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Br \\ ou I \end{array} \right\} _2 LL' \right]$ et peut être réutilisé pour synthétiser à nouveau le complexe catalyseur par le processus de synthèse qui est décrit plus loin, éventuellement dans le cas où X n'est pas un halogène, après substitution du ou des halogènes par ce X.

Toutefois on préférera utiliser un complexe catalyseur porté par un support inerte à l'état divisé, porté notamment par l'intermédiaire de ses bases de Lewis comme précédemment évoqué. L'opération finale de séparation se réduit alors à une simple filtration. De plus un tel complexe catalyseur permet un fonctionnement en continu : il suffit de disposer celui-ci en lit (fixe ou fluidisé dans une colonne et d'amener la solution de nitrile et d'eau à traverser ce lit.

Quelle que soit la présentation du complexe catalyseur, l'amide peut être séparée des réactifs de départ, après récupération du catalyseur, par des opérations bien connues en elles-mêmes qui servent dans toutes les préparations d'amide et qui sont spécifiques à l'amide concerné.

Par ailleurs l'invention s'étend à un procédé de synthèse et d'isolement d'un complexe catalyseur tel que ci-dessus évoqué, comprenant le motif $[MX(OH)LL']$. Ce procédé consiste à utiliser un composé comprenant un motif $[MX_2LL']$

correspondant à celui du complexe à synthétiser et à mettre ce

composé en solution en présence d'un équivalent OH^- (par rapport au métal M dudit composé).

Les composés de départ pourvus du motif $[\text{MX}_2 \text{ LL}']$ sont bien connus et sont soit disponibles dans le commerce, soit de fabrication connue, définie dans de nombreuses publications, et ce quel que soit le métal M de transition ou des groupes IB, quel que soit l'anion monovalent X ou quelles que soient les bases L et L'. Par exemple l'obtention de ces composés de départ est décrite dans les publications suivantes : Article 10 de J.S. STRUKL et JL WALTER Spectrochimica Acta Vol. 27 A pages 223 à 238 (1971) ; Article de RE WILDE, TK.K. SRINIVASAN et SN. GHOSH Inorganic and Nuclear Chemistry Vol. 35 pages 1021 à 1024 (1973) ; Article de J.L. BURMEISTER et F. BASOLO Inorganic Chemistry Vol. 3 pages 1587 - 1593 (1964).

15 Dans le cas préférable où le complexe catalyseur utilisé dans l'hydratation est porté par une résine, le procédé de synthèse ci-dessus décrit est mis en oeuvre en mettant une résine polymérique comportant dans sa structure des fonctions bases de Lewis en présence d'un composé métallique pourvu du radical MX_2 pour former un composé comprenant le motif $[\text{MX}_2 \text{ LL}']$ où L et L' sont portés par la résine; dans une phase ultérieure séparée ce dernier composé est mis en présence d'une base libre du type soude apportant l'équivalent OH^- et la solution est ensuite éliminée par filtration.

25 Le composé métallique à radical MX_2 peut être un sel du métal (exemples : chloropalladate de sodium, chlorure de chrome (II), chloroplatinate de sodium ...) ou un complexe de ce métal (exemples : $\text{Pd}(\text{OCN})_2 \text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{OCN})_2 \text{Cl}_2$...).

30 De nombreuses résines polymériques possédant des fonctions bases de Lewis sont disponibles ou susceptibles d'être fabriquées par des procédés connus ; en particulier on peut se reporter aux publications suivantes : Article de RJ. CARD et DC. NECKERS Journal of the American Chemical Society Vol. 99, 23 pages 7733-7734 (1977) ; Article de RH. GRUBBS et SHIU-CHIN H. 35 SU. Journal of Organometallic Chemistry Vol. 122 pages 151 à 157 (1976).

Les résines utilisées peuvent en particulier comporter dans leur structure des fonctions bases de Lewis constituées par des ligands bidentates tels que la 2,2'-bipyridine.

40 Dans le cas possible où le complexe cataly-

seur est utilisé dans l'hydratation sous forme libre, le composé de départ à motif $[MX_2 LL']$ est lui-même utilisé à l'état libre ; ce composé est mis en solution en présence d'un équivalent OH^- qui, dans ce cas, est porté par une résine échangeuse d'ions basiques, de préférence résine macroporeuse basique faible, cette résine étant éliminée en fin de synthèse par filtration.

Selon les composés et les résines utilisées, l'opération de synthèse du complexe catalyseur (libre ou supporté) est effectuée de préférence à une température comprise entre 30°C et 80°C.

L'invention s'étend, en tant que produit nouveau, au complexe catalyseur porté par un support à l'état divisé du type résine polymérique, ce complexe comprenant un motif $[MX(OH) LL']$ où M est un métal de transition ou un métal du groupe IB, où L et L' sont des bases de Lewis portées par le support inerte du type résine polymérique, et où X est un anion monovalent.

La description qui suit illustre à titre non limitatif l'invention en fournissant plusieurs exemples détaillés de celle-ci ; les exemples 1 à 3 sont des exemples de synthèse d'un complexe catalyseur à l'état libre, les exemples 4 et 5 des exemples de synthèse d'un complexe catalyseur porté par une résine granulaire, les exemples 6 à 9 des exemples détaillés de préparation d'amide utilisant lesdits complexes catalyseurs, l'exemple 10 donne un tableau descriptif de plusieurs réactions de préparation d'amide montrant le champ d'application étendu du procédé, enfin l'exemple 11 illustre un procédé de préparation en semi-continu ; la figure unique du dessin annexé se rapporte aux exemples ci-dessous n° 6 et n° 11 et présente des courbes comparatives A, B et C donnant les rendements en amide en fonction du temps.

Exemple 1 : Synthèse du complexe catalyseur $[Pd Cl(OH) bipy, H_2O]_n$ libre

A une solution de 2,2'-bipyridine (0,52 g ; 3,32 mmoles) dans de l'éthanol (18ml) on ajoute lentement sous agitation magnétique une solution de chloropalladate de sodium (1g ; 3,4 mmoles) dans de l'éthanol (18ml). Un précipité se forme immédiatement. Il est filtré, lavé et séché à l'étuve. Il s'agit du composé métallique $[Pd Cl_2 bipy]$ qui constitue le composé de départ pour la synthèse de $[Pd Cl(OH) bipy, H_2O]_n$.

Ce composé a été identifié par microanalyse élémentaire et analyse infra-rouge.

En milieu aqueux (150ml) on place ce composé (1,4 g ; 4,2 mmoles) en présence d'un équivalent CN^- porté 5 par une résine macroporeuse basique faible (9g de résine Zerolit MPH préalablement mise sous forme OH^- et lavée abondamment à l'eau permutée). Le mélange est porté à 80°C. Le composé métallique est très peu soluble et la solution est trouble. On constate que peu 10 à peu le trouble disparaît et que la solution prend une coloration jaune orangée. Après deux heures de chauffe, la réaction est arrêtée. Il ne reste alors plus de composé métallique solide. La solution est filtrée, pour séparer la résine et le filtrat obtenu est évaporé sous vide. On recueille une poudre jaune

qui constitue le complexe catalyseur $[\text{Pd Cl}(\text{OH})\text{bipyH}_2\text{O}]_n$. Celui-ci a été identifié par microanalyse élémentaire et analyse infra-rouge.

Exemple 2 : Synthèse du complexe catalyseur $[\text{Pt Br}(\text{OH})\text{phen}]_n$ libre
 A une solution éthanolique (16l) de chloroplatinate de sodium (1,28 g, 3,4 mmoles) on ajoute un excès de bromure de potassium (2,4 g ; 20 mmoles). Après agitation magnétique pendant une heure, on ajoute une solution éthanolique (16ml) d'0-phénanthroline (0,6g ; 3,33 mmoles). Un précipité se forme immédiatement ; il est filtré, lavé et séché sous vide. Il s'agit du composé $[\text{Pt Br}_2(\text{O-phen})]_n$ servant à préparer suivant le mode opératoire de l'exemple 1 le complexe catalyseur $[\text{Pt Br}(\text{OH})(\text{O-phen})]_n$. Ces corps sont identifiés de la même façon que dans l'exemple 1.

Exemple 3 : Synthèse du complexe catalyseur $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{OH})\text{bipy}]_n$ libre

On place du NiCl_2 anhydre (0,5 g ; 3,8 mmoles) 30 dans de l'acétone anhydre (20 ml). On laisse la solution pendant quelques heures sous agitation magnétique pour dissoudre Ni Cl_2 . On ajoute ensuite une solution de thiocyanate d'ammonium (5,2 g ; 38 mmoles) dans de l'acétone (20 ml), ceci afin de déplacer les chlores portés par le nickel, par des thiocyanates.

35 On laisse réagir quelques heures toujours en agitant avant d'ajouter une solution de 2,2'-bipyridine (0,6 g ; 3,8 mmoles) dans de l'acétone (20 ml). On peut alors observer la formation d'un précipité qui est filtré, lavé et séché. Il s'agit de $[\text{Ni}(\text{SCN})_2\text{bipy}]_n$ qui sert à préparer le complexe $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{OH})\text{bipy}]_n$ 40 suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1.

Exemple 4 : Synthèse du complexe catalyseur $[Pd Cl (CH) LL']$ supporté

A 20 ml de benzonitrile on ajoute du chloropalladate de sodium (1 g ; 3,38 mmoles) et la solution est agitée 5 pendant 12 heures. On ajoute alors de l'éther éthylique (30 ml) et on laisse reposer l'ensemble. Il y a cristallisation du composé $[Pd Cl_2 (C_6 H_5 CN)_2]$. Ce composé est ensuite filtré, lavé, séché puis mis en solution dans du benzène. A cette solution on ajoute une résine vinylpyridine-divinylbenzène et l'ensemble est 10 agité pendant 5 heures. La résine est filtrée, lavée et placée en suspension en milieu eau-éthanol, en présence d'un équivalent OH^- (apporté par de la soude) vis à vis du palladium fixé sur la résine. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 5 heures. La résine est alors filtrée, lavée à l'eau, à l'éthanol, à l'éther 15 éthylique et séchée sous vide. Elle constitue le catalyseur de la réaction d'hydratation : elle porte le motif $[Pd Cl (OH) LL']$ (L et L' étant portés par la résine).

Exemple 5 : Synthèse du complexe catalyseur $[Pd Cl (OH) bipy]$ supporté

20 A une résine vinylbenzène divinylbenzène préalablement lithiée en suspension dans du THF, on ajoute de la 2,2'-bipyridine et l'ensemble est porté à reflux. Après quelques heures, la solution est refroidie et on y ^{fait} barbote de l'air jusqu'à ce que ladite solution vire du violet foncé au jaune or. La 25 résine est alors filtrée et lavée abondamment avec divers solvants. La 2,2'-bipyridine a ainsi été fixée sur la résine.

A cette résine en suspension dans de l'éthanol on ajoute du chloropalladate de sodium et on obtient le composé 30 $[Pd Cl_2 bipy]$ fixé par l'intermédiaire de la 2,2'-bipyridine sur la résine polymérique. On peut alors mettre cette résine en milieu eau-éthanol en présence d'un équivalent OH^- (apporté par de la soude). On obtient ainsi la substitution d'un des chlores et le complexe catalyseur $[Pd Cl (OH) bipy]$ fixé sur la résine. Après filtration, lavage et séchage ce complexe peut être utilisé comme 35 catalyseur d'hydratation.

Exemple 6 : Préparation d'acétamide au moyen du complexe catalyseur $[Pd Cl (OH) bipy, H_2O]_n$ libre

Le complexe catalyseur $[Pd Cl (OH) bipy, H_2O]_n$ (0,2 g, 0,6 mmoles) est dissout dans de l'eau (24,7 ml ; 1360 40 mmoles) et il est ajouté à cette solution de l'acetonitrile

12,5 ml ; 230 mmoles). Le mélange réactionnel est chauffé au bain marie à sa température d'ébullition (76°C). Le PH de la solution est celui de l'eau utilisée : entre 4,5 et 6.

5 L'évolution de la réaction est contrôlée par analyse chromatographique en phase gazeuse (colonne carbowax 20 M) de prélevements effectués par l'intermédiaire d'une seringue.

La présence éventuelle d'acide est recherchée sur le mélange brut et sur le mélange acidifié par addition d'acide chlorhydrique.

10 Les résultats obtenus sont les suivants et sont illustrés par la courbe A de la figure unique :

Temps en heures	MMoles d'acétamide formées	Rendements en acétamide (%)
15	26,5	11,5
	52,9	23
	76,1	33,1
	98,2	42,7
	134,5	58,5
	163,3	71

Sur chaque prélevement la recherche d'acide acétique a donné un résultat nul : la réaction est donc sélective même après 48 heures de fonctionnement.

25 Durant toute la réaction, le PH n'a pas varié et est resté celui de l'eau perméée utilisée (5). En fin de réaction on ajoute à la solution une quantité stoechiométrique par rapport au complexe catalyseur, d'acide chlorhydrique 0,1 N. On obtient la formation d'un précipité constituant le composé métallique $[Pd Cl_2 \text{ bipy}]$. En laissant la solution acidifiée (le PH n'a pas varié, les ions H^+ ayant formé de l'eau avec les ions OH^- déplacés par Cl^-) au repos quelques heures, la totalité du palladium introduit au départ est récupérée.

Exemple 7 : Préparation d'acétamide au moyen d'un complexe catalyseur $[Pt Br (OH) (O-phen)]_n$ libre.

35 Selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 6 on hydrate de l'acétonitrile (12,5 ml, 230 mmoles) en solution aqueuse (24,7 ml, 1380 mmoles) par le catalyseur $[Pt Br (OH) O-phen]_n$ (0,27 g ; 0,6 mmoles).

40 Les résultats obtenus sont les suivants :

5

Temps en heures	Rendements en amide (%)
12	20
24	35
46	43

De même qu'à l'exemple 6 on réalise ensuite la précipitation du composé métallique $[\text{Pt Br}_2 \text{C-Phen}]$ par addition de HB_r . A aucun moment la formation d'acide acétique n'a pu être décelée.

Exemple 8 : Préparation d'acétamide au moyen du complexe catalyseur $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{OH})\text{bipy}]_n$ libre

15 Selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 6 on hydrate de l'acétonitrile (12,5 ml ; 230 mmoles) en solution aqueuse (24,7 ml ; 1380 mmoles) par le catalyseur $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{OH})\text{bipy}]_n$ (0,16 g ; 0,6 mmoles).

Les résultats obtenus sont les suivants :

20

Temps en heures	Rendements en amide (%)
12	4
24	5
48	6

25

En fin de réaction on ajoute à la solution de l'acide HCl et on précipite le composé métallique, mélange de $[\text{Ni Cl}_2 \text{bipy}]$ et $[\text{Ni Cl}(\text{SCN})\text{bipy}]$ qui, mis en présence d'un excès de $\text{NH}_4 \text{SCN}$ conduit au composé $[\text{Ni}(\text{SCN})_2 \text{bipy}]$ utilisé pour synthétiser le complexe catalyseur $[\text{Ni SCN}(\text{OH})\text{bipy}]$.

Exemple 9 : Préparation d'acétamide au moyen d'une résine vinyl-pyridine-divinylbenzène portant le motif $[\text{Pd Cl}(\text{OH})\text{LL}']$.

La résine préparée selon le mode opératoire défini à l'exemple 4 est mise en suspension dans une solution d'acétonitrile (12,5 ml ; 230 mmoles) et d'eau (24,7 ml ; 1380 mmoles).

Le pH de la solution est mesuré, il est égal à celui de l'eau utilisée (entre 4,5 et 6). La réaction est effectuée à une température de 35°C .

Les résultats obtenus sont les suivants :

5

Temps en heures	Rendements en amide (%)
12	6
24	10
48	13

10 A aucun moment la formation d'acide acétique n'est observée. En fin de réaction, la solution est filtrée et la résine est lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Elle peut alors être réutilisée tandis qu'est recueillie dans le filtrat une solution aqueuse d'acétamide et d'acétonitrile.

15 Exemple 10 : Préparation d'amides insolubles dans l'eau (ou dont le nitrile est insoluble dans l'eau)

20 A une solution de dimethylformamide (20 ml) et d'eau (24 ml ; 1380 mmoles) on ajoute du complexe catalyseur $[\text{Pd Cl}(\text{OH}) \text{bipy}, \text{H}_2\text{O}]_n$ (200 mg, C,6 mmoles).

25 A ce mélange ont été ajoutés divers nitriles (insolubles dans l'eau) en vue de leur hydratation.

30 Les produits obtenus ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, spectrophotométrie infra-rouge et R.M.N. (Résonance magnétique nucléaire) et ont été identifiés comme étant :

25

Nitrile de réaction	Produit obtenu
benzonitrile	Benzamide
acrylonitrile	Acrylamide
adiponitrile	Adipamide
Heptadecanenitrile	Heptadecaneamide
Nonadécanenitrile	Nonadécaneamide

30

35 Dans la solution de fin de réaction les tests effectués ont montré qu'il n'y avait que l'amide, le nitrile et l'eau : la réaction s'est faite sélectivement rigoureusement sans production d'acide.

40 Exemple 11 : Préparation semi-continue d'acétamide

En suivant le mode opératoire de l'exemple 1 on réalise la réaction d'hydratation de l'acétonitrile à l'aide

du complexe catalyseur $[Fd\text{Cl}(\text{OH})\text{bipy}, \text{H}_2\text{C}]_n$. Une heure après son commencement, on détermine le degré d'avancement de la réaction et on ajoute ensuite la quantité de nitrile et d'eau qui ont été consommés, ceci afin de revenir aux valeurs de départ de 230 5 mmoles de nitrile et 1380 mmoles d'eau.

Cette opération est renouvelée plusieurs fois en cours de réaction.

Les résultats obtenus sont exprimés en mmoles d'amide formées et sont illustrés par la courbe B de la figure 10 unique (les flèches indiquent les instants d'additions de nitrile et d'eau, le nombre de mmoles de nitrile ajouté étant indiqué près de la flèche correspondante).

On constate que, à chaque addition de nitrile et d'eau, la vitesse de réaction subit un accroissement qui démontre que le complexe catalyseur n'est pas dégradé et demeure actif. 15 La quantité d'amide préparée est ainsi plus importante que celle obtenue dans l'exemple 6 comme le montre la comparaison des courbes A et B.

Notons que des expérimentations ont montré en 20 outre, qu'il était préférable d'ajouter progressivement le nitrile au fur et à mesure de sa transformation, plutôt que d'introduire au départ la quantité totale de nitrile. La courbe C de la figure unique donne le rendement pour une préparation identique à celle de l'exemple 11, mais dans laquelle la totalité du nitrile 25 mmoles) est ajouté au début en un seul temps.

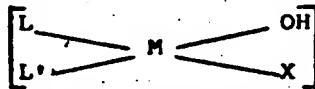
REVENDICATIONS

1/ - Procédé de préparation d'amide par hydratation catalytique d'un nitrile organique, caractérisé en ce qu'il consiste à synthétiser préalablement un complexe comprenant le motif $MX(OH)LL'$, où M est un métal de transition ou un métal du groupe IB, où L et L' sont des bases de Lewis et où X est un anion monovalent, à isoler ce complexe et, dans une opération ultérieure séparée, à mettre ce complexe isolé en présence du nitrile organique et de l'eau nécessaire à l'hydratation, le complexe isolé 10 jouant le rôle de catalyseur non dégradable de ladite hydratation.

2/ - Procédé de préparation d'amide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal M du complexe catalyseur est un métal de transition du groupe VIII.

3/ - Procédé de préparation d'amide selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal M du complexe catalyseur est du palladium ou du platine.

4/ - Procédé de préparation d'amide selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que les bases de Lewis L et L' du complexe catalyseur sont choisies de sorte que les groupements X et OH soient en position cis pour donner le motif



5/ - Procédé de préparation d'amide selon la revendication 4, caractérisé en ce que les bases de Lewis L et L' sont portées par un support inerte à l'état divisé, du type résine polymérique, servant à immobiliser le complexe catalyseur.

6/ - Procédé de préparation d'amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que X est un anion halogénure.

7/ - Procédé de préparation d'amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que le complexe catalyseur est un complexe hydraté au moyen d'au moins une molécule d'eau par motif $MX(OH)LL'$.

8/ - Procédé de préparation d'amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caractérisé en ce que le complexe catalyseur comporte dans sa structure entre 1 et 5 motifs.

9/ - Procédé de préparation d'un amide du groupe acétamide, benzamide, adipamide, amide éthylénique, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre le procédé conforme à l'une

des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, en hydratant en présence du complexe catalyseur le nitrile organique correspondant à l'amide à préparer, respectivement acétonitrile, benzonitrile, adiponitrile ou nitrile éthylénique.

5 10/ - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le métal M du complexe est le palladium et en ce que les bases de Lewis L et L' sont constituées par un ligand bidentate, tel que la 2,2' - bipyridine.

10 11/ - Procédé de préparation d'un amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que l'opération d'hydratation en présence du complexe catalyseur est effectuée à une température comprise entre 30°C et 90°C.

15 12/ - Procédé de préparation d'un amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caractérisé en ce que l'opération d'hydratation en présence du complexe catalyseur est effectuée à un pH compris entre 4,5 et 6.

20 13/ - Procédé de préparation d'un amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caractérisé en ce que le rapport molaire entre la quantité de complexe catalyseur misé en présence du nitrile au cours de l'hydratation et la quantité de nitrile est sensiblement compris entre 1/350n et 1/700n où n est le nombre de motifs de la molécule de complexe catalyseur.

25 14/ - Procédé de préparation d'un amide selon la revendication 13, caractérisé en ce que, lors de l'opération d'hydratation, on ajoute périodiquement du nitrile au fur et à mesure de sa transformation en vue de maintenir le rapport molaire entre nitrile et complexe catalyseur dans la plage sus-évoquée.

30 15/ - Procédé de préparation d'un amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caractérisé en ce que le rapport molaire entre la quantité d'eau d'hydratation et celle de nitrile, est sensiblement compris entre 5 et 8.

35 16/ - Procédé de préparation d'un amide selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, dans lequel le nitrile correspondant à l'amide à préparer est un nitrile non soluble dans l'eau, caractérisé en ce que, lors de l'hydratation, on dispose les produits dans un solvant miscible à l'eau et dans lequel le nitrile concerné est soluble.

40 17/ - Procédé de préparation d'amide selon l'une des

revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, dans lequel le complexe catalyseur est mis en présence du nitrile sous forme libre, caractérisé en ce qu'il comprend une opération finale de séparation du complexe catalyseur consistant à engendrer la précipitation de celui-ci par addition d'un acide H Cl, HB_r ou HI, et à séparer le précipité par filtration.

18/ - Procédé de préparation d'amide selon la revendication 5, dans lequel le complexe catalyseur est porté par un support inerte à l'état divisé, caractérisé en ce qu'il comprend une opération finale de séparation du complexe catalyseur consistant en une filtration.

19/ - Procédé de préparation d'amide selon la revendication 5, dans lequel le complexe catalyseur est porté par une support inerte à l'état divisé, caractérisé en ce que ce complexe est disposé en lit dans une colonne et en ce que le nitrile et l'eau d'hydratation sont amenés à traverser ce lit.

20/ - Procédé de synthèse et d'isolement d'un complexe catalyseur comprenant le motif $[MX(OH)LL']$ où M est un métal de transition ou un métal du groupe IB, où L et L' sont des bases de Lewis et où X est un anion monovalent, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser un composé comprenant un motif $[MX_2LL']$ correspondant à celui du complexe, à synthétiser et à mettre ce composé en solution en présence d'un équivalent OH⁻ (par rapport au métal M dudit composé).

21/ - Procédé selon la revendication 20 pour obtenir un complexe catalyseur porté par une résine, caractérisé en ce que l'on met une résine polymérique comportant dans sa structure des fonctions bases de Lewis, en présence d'un composé métallique pourvu du radical MX₂ pour former un composé comprenant le motif $[MX_2LL']$ où L et L' sont portés par la résine, en ce que, dans une phase ultérieure séparée, l'on met ce dernier composé en présence d'une base libre du type soude apportant l'équivalent OH⁻ et en ce que l'on élimine la solution par filtration.

22/ - Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la résine polymérique utilisée comprend dans sa structure des fonctions bases de Lewis constituées par des ligands bidentates tels que la 2,2' - bipyridine.

23/ - Procédé selon la revendication 20, pour obtenir un complexe catalyseur libre, caractérisé en ce que l'on utilise un composé comprenant le motif $[MX_2LL']$ à l'état libre, en ce

que l'on met ce composé en solution en présence d'un équivalent OH⁻ porté par une résine échangeuse d'ions basique et en ce que l'on élimine la résine par filtration.

24/ - Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions utilisée est une résine macroporeuse basique faible.

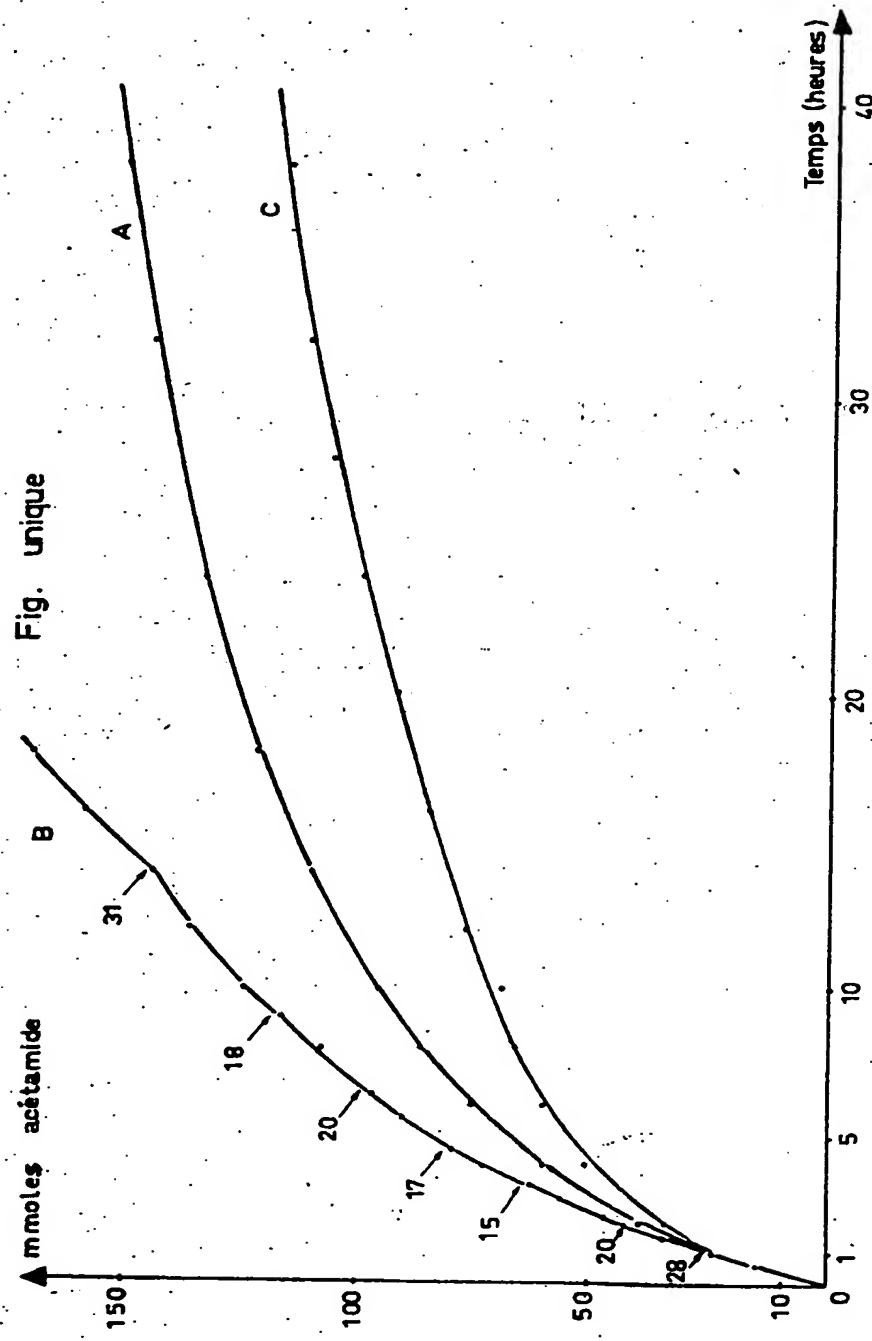
25/ - Procédé selon l'une des revendications 20, 21, 22, 23 ou 24, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température comprise entre 30°C et 80°C.

26/ - Complexe catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend le motif $[M X (OH) LL']$ où M est un métal de transition ou un métal du groupe IB, où L et L' sont des bases de Lewis et où X est un anion monovalent.

27/ - Complexe catalyseur selon la revendication 26 porté par un support inerte à l'état divisé du type résine polymérique, caractérisé en ce qu'il comprend le motif $[M X (OH) LL']$ où M est un métal de transition ou un métal du groupe IB, où L et L' sont des bases de Lewis portées par le support inerte du type résine polymérique, et où X est un anion monovalent.

PL. unique

2419929



THIS PAGE BLANK (USPTO)